

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 1 6 日  
Date of Application:

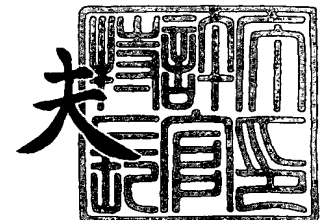
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 1 2 8 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 1 2 8 2 ]

出      願      人                      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 1 4 2 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155781

【提出日】 平成15年 4月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 17/266

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 板橋 太門

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 神川 卓

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 9637

【出願日】 平成15年 1月17日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

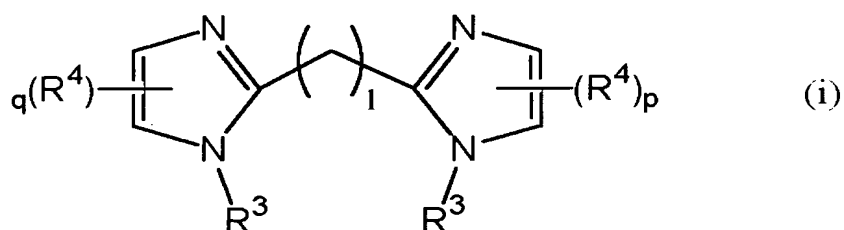
【書類名】 明細書

【発明の名称】 カップリング化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル化合物および式 (i) :



(式中、 $R^3$  は、置換されていてもよいアルキル基を表し、 $R^4$  は水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $1$  は  $1$  から  $3$  の整数を表し、 $p$  および  $q$  はそれぞれ  $0$  から  $2$  の整数を表す。)

で示される化合物からなる触媒の存在下、

式 (1) :



で示される有機ハロゲン化物の  $n'$  モルと式 (2) :



で示されるホウ素化合物の  $m$  モル

(上記式 (1) および式 (2) において、 $X^1$  は、同一または相異なり塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 $X^2$  は水酸基またはアルコキシ基を表し、 $R^1$  は、 $X^1$  から  $\gamma$  位以内の炭素原子は  $sp^3$  炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状または環状の炭化水素基を表し、 $R^2$  は、置換もしくは無置換のアリール基または置換もしくは無置換のアルケニル基または置換もしくは無置換のヘテロアリール基を表し、 $n$  および  $n'$  はそれぞれ  $1$  または  $2$  を表す。ただし、 $n$  と  $n'$  は同時に  $2$  を表すことはなく、 $m$  は、 $1$  または  $2$  を表し、 $m \leq n$  である。)

とを反応させることを特徴とする式 (3) :



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じ意味を表し、 $Y$  は、 $R^2$  または  $X^1$  を表す。

)

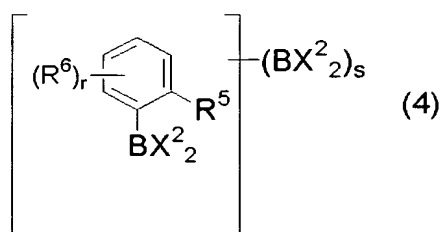
で示されるカップリング化合物の製造方法。

**【請求項 2】**

式 (j) で示される化合物の R<sup>3</sup> がメチル基である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

式（２）で示されるハウ素化合物が、式（４）：



(式中、R<sup>5</sup>は、水素原子を表し、X<sup>2</sup>は水酸基またはアルコキシル基を表し、該アルコキシル基は、互いに末端で結合してアルキレンジオキシ基を形成していてもよい、あるいはX<sup>2</sup><sub>2</sub>で、 $-O-B(R^2)-O-B(R^2)-O-$ 基を表す。ここで、R<sup>2</sup>は、前記と同じ意味を表す。rは、0から4の整数を表し、sは、0または1を表す。また、ベンゼン環が縮合芳香環でないときは、 $r + s \leq 4$ である

R<sup>6</sup>は、同一または相異なり、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の直鎖状または環状のアルケニル基を表し、また、ベンゼン環の隣り合う炭素原子に結合しているR<sup>6</sup>は任意に結合して、ベンゼン環とオルト縮合またはオルト、ペリ縮合した縮合多環性芳香環を表す。)

で示される化合物である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

**【請求項 4】**

ニッケル化合物と式 (i) で示される化合物からなるカップリング触媒。

**【請求項 5】**

ニッケル化合物が、ニッケル塩、零価または2価のニッケルの $\pi$ 錯体化合物である請求項4に記載のカップリング触媒。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載のカップリング触媒を用いる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、カップリング化合物の製造方法に関し、詳しくはニッケル化合物と下記式 (i) で示される化合物からなる触媒を用い、有機ハロゲン化物とホウ素化合物とを反応させるカップリング化合物の製造方法およびカップリング触媒に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

カップリング化合物は、医薬、農薬、液晶材料、有機 EL 材料等、またはそれらの合成中間体として有用な化合物である。カップリング化合物の製造方法としては、有機ハロゲン化物とホウ素化合物を用いて縮合させる鈴木カップリング反応が、汎用性の高い方法として挙げられる。

該反応においては、有機ハロゲン化物として不飽和結合（ベンゼン環、複素環、二重結合等）にハロゲンが結合した化合物（ $sp^2$  ハロゲン化物）を用いる反応が多く報告されている。一方、飽和結合にハロゲンが結合した有機ハロゲン化物（ $sp^3$  ハロゲン化物）に関しては、僅かにパラジウム触媒を用いた反応のみが報告されており（例えば、非特許文献 1 参照。）、ニッケル触媒に関しての報告例はない。

また、 $sp^3$  ハロゲン化物は  $sp^2$  ハロゲン化物よりも反応性が悪いことも報告されている（例えば、非特許文献 1 参照。）。

非特許文献 1 にはホスフィン化合物が金属原子の配位子として用いられている。しかし、リン原子と同じ第 15 族原子であるアミン（窒素）化合物は、金属原子に対する配位能力がホスフィン化合物に比べて劣ることが報告されている（例えば、非特許文献 2 参照。）。

また、パラジウム金属やロジウム金属に下記式 (i) で示される化合物が配位し

た錯体は知られているが（例えば、非特許文献 3 参照。）、該錯体がカップリング触媒として有効であることは知られていない。

【0003】

【非特許文献 1】

Angew. Chem. Int. Ed., pp. 3910-3912, 2002

【非特許文献 2】

有機合成化学協会誌 2000 年 8 月号 58 巻 P 736-744

【非特許文献 3】

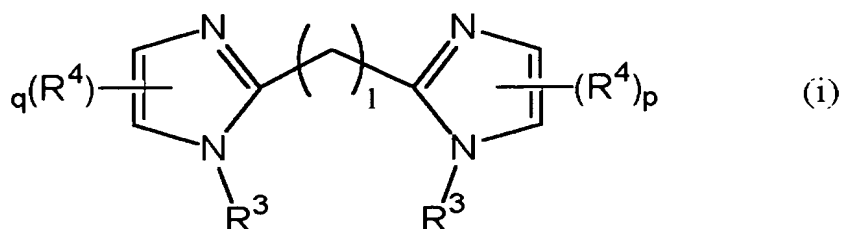
J. Chem. Soc. Dalton Trans., pp. 2341-2345, 1997

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、有効なカップリング反応の触媒の開発について鋭意検討した結果、従来、カップリング反応の配位子として利用されていない特定の含窒素化合物を用い、選択性よくカップリング反応をおこなうことができることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、ニッケル化合物および式 (i) :



(式中、 $R^3$  は、置換されていてもよいアルキル基を表し、 $R^4$  は水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $l$  は 1 から 3 の整数を表し、 $p$  および  $q$  はそれぞれ 0 から 2 の整数を表す。)

で示される化合物からなる触媒の存在下、

式 (1) :



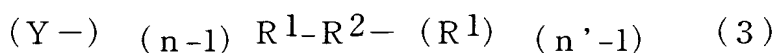
で示される有機ハロゲン化物の  $n'$  モルと式 (2) :



で示されるホウ素化合物の  $m$  モル

(上記式 (1) および式 (2) において、 $X^1$  は、同一または相異なり塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、 $X^2$  は水酸基またはアルコキシ基を表し、 $R^1$  は、 $X^1$  から  $\gamma$  位以内の炭素原子は  $sp^3$  炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状または環状の炭化水素基を表し、 $R^2$  は、置換もしくは無置換のアリール基または置換もしくは無置換のアルケニル基または置換もしくは無置換のヘテロアリール基を表し、 $n$  および  $n'$  はそれぞれ 1 または 2 を表す。ただし、 $n$  と  $n'$  は同時に 2 を表すことはなく、 $m$  は、1 または 2 を表し、 $m \leq n$  である。)

とを反応させることを特徴とする式 (3) :



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じ意味を表し、 $Y$  は、 $R^2$  または  $X^1$  を表す。)

で示されるカップリング化合物の製造方法およびカップリング触媒を提供するものである。

#### 【0005】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法において用いられるニッケル化合物としては、例えば、二価もしくは零価のニッケル化合物が例示され、さらに詳しくは、ニッケルの塩、二価ニッケル化合物の錯塩、ニッケル水酸化物、二価または零価のニッケルの  $\pi$  錯体化合物が例示される。

#### 【0006】

ニッケルの塩としては、例えば、ニッケルと無機酸もしくは有機酸との塩が例示され、さらに詳しくは、ニッケルの無機酸塩としては、塩化ニッケル (II)、臭化ニッケル (II)、ヨウ化ニッケル (II) 等のニッケルハロゲン化物、硝酸ニッケル (II)、硫酸ニッケル (II)、硫酸アンモニウムニッケル (II)、次亜リン酸ニッケル (II) 等が例示される。



ニッケルの有機酸塩としては、例えば、酢酸ニッケル (II)、ギ酸ニッケル (II)、ステアリン酸ニッケル (II)、シクロヘキサンプチレートニッケル (II)、クエン酸ニッケル (II)、ナフテン酸ニッケル (II) 等が例示される。

二価ニッケル化合物の錯塩としては、二価ニッケルのアミン錯体 (例えば、塩化ヘキサアンミンニッケル (II)、ヨウ化ヘキサアンミンニッケル (II)) または二価ニッケルのアセチルアセトン錯塩であるニッケルアセチルアセトナート等が例示される。

ニッケル水酸化物としては、水酸化ニッケル (II) などが例示される。

二価ニッケル  $\pi$  錯体化合物としては、例えば、ビス ( $\eta^3$ -アリル) ニッケル (I)、ビス ( $\eta$ -シクロペンタジエニル) ニッケル (II)、塩化アリルニッケル二量体等が例示される。

零価ニッケル  $\pi$  錯体化合物としては、例えば、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)、ニッケルカルボニル (0)、等が例示される。

かかるニッケル化合物は、無水物体でも水和物体でもよい。

好ましいニッケル化合物としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルおよびビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) 等が挙げられる。

本発明の反応において、ニッケル化合物の使用量は、有機ハロゲン化物 1 モルに対し通常、0.00001 モル以上から 1 モル以下、好ましくは 0.00001 モル以上から 0.2 モル以下程度である。

#### 【0007】

また式 (i) で示される化合物を反応溶媒に溶解しない樹脂などの担体に担持させて不均一系で反応させることもできる。

#### 【0008】

式 (i) で示される化合物はニッケル化合物のニッケル原子に対して、通常 0.1 当量倍以上用い、好ましくは 1~10 当量倍用いられる。本発明の製造方法において、式 (i) で示される化合物とホスフィン系化合物を併用して用いてもよい。

#### 【0009】

本発明で用いられる触媒は、それぞれ前記ニッケル化合物および式 (i) で示される化合物を成分として両者からなる触媒であり、ここで、予め式 (i) で示される化合物がニッケル化合物に配位した化合物を単離して用いてもよいし、溶媒中で調整された触媒を含む触媒調整液をそのままカップリング反応に用いてもよい。またカップリング反応の反応系にニッケル化合物および式 (i) で示される化合物を別々に加えて使用してもよい。

本発明の触媒の調整において、ニッケルの価数が二価のニッケル化合物を使用する場合には、還元剤を反応させてもよい。還元剤は特に限定されないが、好ましくは水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、アルキルグリニヤール試薬、アルキルリチウム、金属亜鉛などが挙げられる。この場合、触媒を調製するにあたって、二価ニッケル化合物、式 (i) で示される化合物、還元剤、および必要に応じて還元剤と反応しない適当な溶媒を加えるが、その順序は、特に限定されない。該溶媒としては、下記のカップリング反応において使用される溶媒として例示されているものと同様のものが例示され、好ましくは、エーテル溶媒または炭化水素系溶媒が用いられる。

ニッケル化合物は反応系内で完溶していてもよいし、懸濁していてもよい。ニッケル化合物はそのまま用いてもよいし、かかる反応に使用する溶媒に溶解しない物質、例えば炭素、シリカ、アルミナなどに担持してもよい。

#### 【0010】

本発明における式 (i) で示される化合物について説明する。

R<sup>3</sup>における、置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、1～4の炭素原子からなるアルキル基が挙げられる。

該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基等が挙げられ、メチル基が特に好ましい。

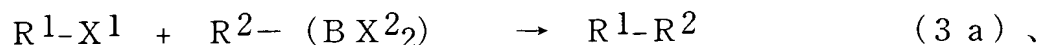
R<sup>4</sup>は水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表すが、置換されていてもよいアルキル基としては、先に記載したR<sup>3</sup>の置換基として例示されたものと同様の置換基のアルキル基が例示される。R<sup>4</sup>としては水素原子が特に好ましい。

1 は 1 から 3 の整数を表すが、1 としては 1 が特に好ましい。

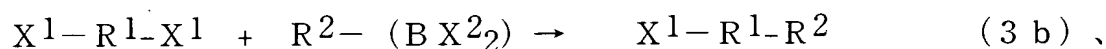
### 【0011】

本発明のカップリング反応には、下記のカップリング反応が含まれる。

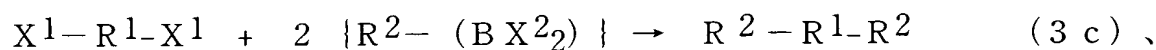
$n = n' = 1$  のとき、



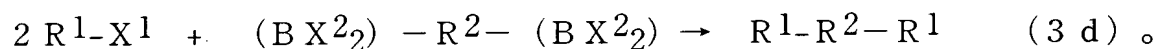
$n=2$ 、 $n'=1$ 、 $m=1$  のとき、



$n=2$ 、 $n'=1$ 、 $m=2$  のとき、



$n=1$ 、 $n'=2$  のとき



### 【0012】

次に本発明のカップリング反応に用いる有機ハロゲン化物について説明する。

$X^1$  は、縮合反応において、ホウ素化合物と反応することによって脱離し、各々同一であっても異なってもよい。 $X^1$  としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

### 【0013】

$R^1$  は、 $X^1$  から  $\gamma$  位以内の炭素原子は  $sp^3$  炭素原子である置換もしくは無置換の直鎖状または環状の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、2～30 の直鎖もしくは分岐を有するアルキル基または環状のアルキル基等が挙げられる。

炭化水素基の具体例としては、例えば、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が挙げられる。

### 【0014】

R<sup>1</sup>は1以上の置換基で置換されていてもよく、該置換基としては、フッ素原子、例えばメチル基、エチル基、i-プロピル基、トリフルオロメチル基などのアルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、例えばエトキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシル基、フェノキシ基、メルカプト基、例えば、ビニル基、プロペニル基などの直鎖アルケニル基、例えば、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などの環状アルケニル基、例えばメチルチオ基などのアルキルチオ基、例えばフェニルチオ基などのアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、例えばジメチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などの置換アミノ基、例えばt-ブチルカルバメート基、メチルカルバメート基などのカルバメート基、例えばベンゼンスルホンアミド基、メタンスルホンアミド基のようなスルホンアミド基、イミノ基、例えばフタルイミド基などのイミド基、ホルミル基、カルボキシル基、例えばメトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、例えばp-メトキシフェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基、例えばカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基などの無置換または置換カルバモイル基、例えばピリジル基、キナゾリニル基、ピリミジル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基などのヘテロ環基、例えばフェニル基、ナフチル基などのアリール基などが挙げられる。

これらの置換基の中で隣合う炭素原子上の2個の置換基が結合して、R<sup>1</sup>と縮合環を形成していてもよい、またこれらの置換基はさらに置換されていてもよい。

#### 【0015】

有機ハロゲン化物の具体例としては、例えば、

1-クロロブタン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、1-クロロノナン、1-クロロデカン、1-クロロドデカン、1-クロロトリデカン、1-クロロテトラデカン、1-クロロペンタデカン、1-クロロヘキサデカン、1-クロロオクタデカン、1-クロロエイコサン、1-クロロドコサン、2-クロロペンタン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 3-ジクロロプロパン、1, 5-ジクロロペンタン、1, 7-ジクロロヘプタン、1, 9-ジクロロノナン、1, 10-ジクロロデカン、1, 11-ジクロロウンデカン、1, 12-ジクロロドデカン、2-

ブロモ-1-クロロプロパン、1-クロロヘプタデカフルオロオクタン、4-クロロ-1-ブテン、5-クロロ-1-ペンテン、6-クロロ-1-ヘキセン、8-クロロ-1-オクテン、3-クロロ-プロパノール、8-ブロモ-1-オクタノール、9-クロロ-1-ノナンノール、10-クロロ-1-デカンノール、11-クロロ-1-ウンデカノール、12-クロロ-1-ドデカノール、クロロメチルオクチルエーテル、1-ブロモプロパン、1-ブロモブタン、1-ブロモペンタン、1-ブロモヘキサン、1-ブロモヘプタン、1-ブロモオクタン、1-ブロモノナン、1-ブロモデカン、1-ブロモドデカン、1-ブロモトリデカン、1-ブロモテトラデカン、1-ブロモペンタデカン、1-ブロモヘキサデカン、1-ブロモオクタデカン、1-ブロモエイコサン、1-ブロモドコサン、2-ブロモプロパン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、2-ブロモペンタン、3-ブロモペンタン、(S)-(+)-1-ブロモ-2-メチルブタン、1-ブロモ-3-メチルブタン、1-ブロモ-2,2-ジメチルプロパン、1-ブロモ-2-エチルエタン、2-ブロモヘプタン、2-エチルヘキシルブロマイド、2-ブロモデカン、2-ブロモドデカン、2-ブロモトリデカン、1,2-ジブロモエタン、1,3-ジブロモプロパン、1,4-ジブロモブタン、1,5-ジブロモペンタン、1,6-ジブロモヘキサン、1,7-ジブロモヘプタン、1,8-ジブロモオクタン、1,9-ジブロモノナン、1,10-ジブロモデカン、1,11-ジブロモウンデカン、1,12-ジブロモドデカン、2-ブロモ-1-クロロプロパン、1,2-ジブロモプロパン、1,2-ジブロモブタン、1,3-ジブロモブタン、2,3-ジブロモブタン、1-ブロモ-3-クロロ-2-メチルプロパン、1,2-ジブロモ-2-メチルプロパン、1,4-ジブロモペンタン、1,2-ジブロモ-3,3-ジメチルブタン、1-ブロモヘプタデカフルオロオクタン、4-ブロモ-1-ブテン、5-ブロモ-1-ペンテン、6-ブロモ-1-ヘキセン、5-ブロモ-2-メチル-2-ペンテン、8-ブロモ-1-オクテン、(R)-(-)-シトロネリルブロマイド、(R)-(+)-シトロネリルブロマイド、シクロブチルブロマイド、シクロヘキシルブロマイド、シクロヘプチルブロマイド、(ブロモメチル)シクロヘキサン、3-ブロモ-プロパノール、(R)-3-ブロモ-2-メチル-1-プロパノール、8-ブロモ-1-オクタ

ノール、9-ブロモ-1-ノナノール、10-ブロモ-1-デカノール、11-ブロモ-1-ウンデカノール、12-ブロモ-1-ドデカノール、1,4-ジブロモ-2-ブタノール、1,3-ジブロモ-2-プロパノール、2-ブロモエチルメチルエーテル、2-ブロモエチルエチルエーテル、2-ブロモエチルエーテル、ブロモメチルオクチルエーテル、1-ヨードプロパン、1-ヨードブタン、1-ヨードペンタン、1-ヨードヘキサン、1-ヨードヘプタン、1-ヨードオクタン、1-ヨードノナン、1-ヨードデカン、1-ヨードドデカン、1-ヨードトリデカン、1-ヨードテトラデカン、1-ヨードペンタデカン、1-ヨードヘキサデカン、2-ヨードプロパン、2-ヨードブタン、1-ヨード-2-メチルプロパン、(S)-(+)-1-ヨード-2-メチルブタン、1-ヨード-2,2-ジメチルプロパン、1,2-ジヨードエタン、1,3-ジヨードプロパン、1,4-ジヨードブタン、1,5-ジヨードペンタン、1,6-ジヨードヘキサン、1,8-ジヨードオクタン、1,10-ジヨードデカン、パーフルオロブチルアイオアイド、1-ヨードヘプタデカフルオロオクタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロ-8-ヨードオクタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロ-10-ヨードデカン、パーフルオロデシルアイオダイド、パーフルオロドデシルアイオダイド、シクロヘキシルアイオダイドなどが例示される。

#### 【0016】

本発明における式(2)で示されるホウ素化合物において、 $R^2$ は置換されていてもよいアリール基またはアルケニル基またはヘテロアリール基を表す。 $R^2$ は、先に記載した有機ハロゲン化物の置換基として例示されたものと同様の置換基で置換されていてもよい。

$R^2$ におけるアリール基としては、特に限定されないが、例えば、6~16の炭素原子からなる1ないし4環のアリール基等が挙げられる。

該アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、インデニル基、フルオレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

$R^2$ におけるヘテロアリール基としては、ピリジル基、キナゾリル基、キノリル

基、ピリミジル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、テトラゾリル基等が挙げられる。

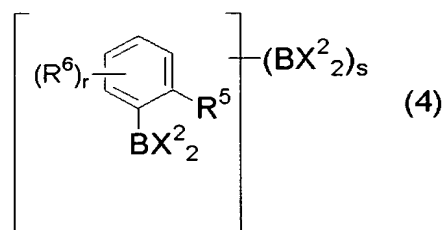
R<sup>2</sup>におけるアルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数2～10の、1または複数の二重結合を有する置換アルケニル基が例示される。ここで、本発明におけるアルケニル基においては、Bは、ビニル炭素と結合している。該アルケニル基としては、前記の有機ハロゲン化物の置換基として例示したものと同様のビニル基、1-プロペニル基等が例示される。

$X^2$ は水酸基、または例えばメトキシ基などのアルコキシル基である、また二つのアルコキシル基は架橋されていてもよく、たとえばボロン酸ピナコールエステルやボロン酸カテコールエステルのような形をとっていてもよいし、 $R^2$ が、下記のようにボロン酸3量体無水物を形成するとき、 $X^2_2$ で、 $-O-B(R^2)-O-B(R^2)-O-$  基を表す。

$R^2$ は、1つまたは複数の置換基で置換されている場合であって、 $R^2$ が単環もしくはオルト縮合またはオルト、ペリ縮合環のときは、 $BX^2_2$ 基のオルト位の一方は無置換であることが好ましい。

R<sup>2</sup>がアリール基である式(2)で示されるホウ素化合物の好ましいものとしては、式(2)で示されるホウ素化合物が、

式 (4) :



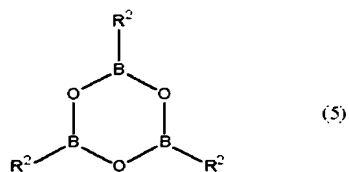
(式中、R<sup>5</sup>は、水素原子を表し、X<sup>2</sup>は水酸基またはアルコキシル基を表し、該アルコキシル基は、互いに末端で結合してアルキレンジオキシ基を形成していてもよい、あるいはX<sup>2</sup><sub>2</sub>で、 $-O-B(R^2)-O-B(R^2)-O-$ 基を表す。ここで、R<sup>2</sup>は、前記と同じ意味を表す。rは、0から4の整数を表し、sは、0または1を表す。また、ベンゼン環が縮合芳香環でないときは、 $r + s \leq 4$ である

R<sup>6</sup> は、同一または相異なり、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の直鎖状または環状のアルケニル基を表し、また、ベンゼン環の隣り合う炭素原子に結合している R<sup>6</sup> は任意に結合して、ベンゼン環とオルト縮合またはオルト、ペリ縮合した縮合多環性芳香環を表す。）

で示される化合物が挙げられる。

#### 【0017】

また X<sup>2</sup> が水酸基の場合、式 (2) で示されるホウ素化合物が、下記式 (5) のような酸無水物となってもよい。



#### 【0018】

ホウ素化合物 (2) の具体例としては、フェニルボロン酸、2-メチルフェニルボロン酸、3-メチルフェニルボロン酸、4-メチルフェニルボロン酸、2,3-ジメチルフェニルボロン酸、4-ジメチルフェニルボロン酸、2,5-ジメチルフェニルボロン酸、2-エチルフェニルボロン酸、4-n-プロピルフェニルボロン酸、4-イソプロピルフェニルボロン酸、4-n-ブチルフェニルボロン酸、4-t-ブチルフェニルボロン酸、1-ナフチルボロン酸、2-ナフチルボロン酸、2-ビフェニルボロン酸、3-ビフェニルボロン酸、4-ビフェニルボロン酸、2-フルオロ-4-ビフェニルボロン酸、2-フルオレニルボロン酸、9-フルオレニルボロン酸、9-フェナンスレニルボロン酸、9-アントラセニルボロン酸、1-ピレニルボロン酸、2-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、4-トリフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、2-メトキシフェニルボロン酸、3-メトキシフェニルボロン酸、4-メトキシフェニルボロン酸、2,5-ジメトキシフェニルボロン酸、4,5-ジメトキシフェニルボロン酸、2,4-ジメトキシフェニルボロン酸、2-エトキシフェニルボロン酸、3-エトキシフェニルボロン酸、4-エトキシフェニルボロン酸、4-フェノキシボ



ロン酸、4-メチレンジオキシフェニルボロン酸、2-フルオロフェニルボロン酸、3-フルオロフェニルボロン酸、4-フルオロフェニルボロン酸、2,4-ジフルオロフェニルボロン酸、2,5-ジフルオロフェニルボロン酸、4,5-ジフルオロフェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、2-ホルミルフェニルボロン酸、3-ホルミルフェニルボロン酸、4-ホルミルフェニルボロン酸、3-ホルミル-4-メトキシフェニルボロン酸、2-シアノフェニルボロン酸、3-シアノフェニルボロン酸、4-シアノフェニルボロン酸、3-ニトロフェニルボロン酸、3-アセチルフェニルボロン酸、4-アセチルフェニルボロン酸、3-トリフルオロアセチルフェニルボロン酸、4-トリフルオロアセチルフェニルボロン酸、4-メチルチオフェニルボロン酸、4-ビニルフェニルボロン酸、3-カルボキシフェニルボロン酸、4-カルボキシフェニルボロン酸、3-アミノフェニルボロン酸、2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、3-(N,N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、2-(N,N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、3-(N,N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェニルボロン酸、フラン-2-ボロン酸、フラン-3-ボロン酸、4-ホルミル-2-フランボロン酸、ジベンゾフラン-4-ボロン酸、ベンゾフラン-2-ボロン酸、チオフエン-2-ボロン酸、チオフエン-3-ボロン酸、5-メチルチオフエン-2-ボロン酸、5-クロロチオフエン-2-ボロン酸、4-メチルチオフエン-2-ボロン酸、5-メチルチオフエン-2-ボロン酸、2-アセチルチオフエン-5-ボロン酸、5-メチルチオフエン-2-ボロン酸、ベンゾチオフエン-2-ボロン酸、ジベンゾチオフエン-4-ボロン酸、ピリジン-3-ボロン酸、ピリジン-4-ボロン酸、ピリミジン-5-ボロン酸、キノリン-8-ボロン酸、イソキノリン-4-ボロン酸、4-ベンゼンビス(ボロン酸)、フェニルボロン酸ピナコールエステル、4-シアノフェニルボロン酸ピナコールエステルなどが例示される。

#### 【0019】

本発明の製造方法には通常、塩基が用いられ、かかる塩基としては、無機塩基で

あるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、カルボン酸塩、アルコキシド等が挙げられる。ここで、用いられる塩基の形態としては、無水物体であってもよいし、水和物体であってもよい。好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、カルボン酸塩が挙げられ、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の、炭酸塩およびリン酸塩がより好ましい。

かかるアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムが好ましく、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸カリウムがより好ましい。

塩基はホウ素化合物(2)に対して、通常0.1~20当量倍用い、好ましくは1~5当量倍用いられる。また、2種類以上の塩基を併用して用いてもよい。

#### 【0020】

本発明の製造方法には通常、溶媒が用いられ、好ましくは有機溶媒中で行なわれる。また水などの溶媒も用いることができる。

有機溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール溶媒、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの非プロトン性極性溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒などが挙げられる。かかる溶媒はそれぞれ単独でまたは2種以上を組合わせて用いられ、その使用量は有機ハロゲン化物に対して通常は1重量倍以上200重量倍以下、好ましくは5重量倍以上100重量倍以下程度である。かかる溶媒の中でもエーテル溶媒または非プロトン性極性溶媒が望ましい。

#### 【0021】

反応温度は有機ハロゲン化物の構造によるが、通常は0℃以上200℃以下であり、好ましくは20℃から140℃程度である。

反応時間は特に制限されるものではなく、原料の有機ハロゲン化物またはホウ素化合物が消失した時点を反応終点とすることができる。

通常、数分～72時間の範囲であるが、反応速度の遅いものは有機ハロゲン化物またはホウ素化合物が消失する時点までさらに延長すれば反応収率が向上する。

また、反応中に酸素による触媒の失活を防ぐ為に、反応は不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。不活性ガスとして、例えば、窒素ガスやアルゴンガスなどが挙げられる。また、反応圧力は特に制限されないが、通常は大気圧下で行なわれる。

#### 【0022】

本発明の製造方法において、有機ハロゲン化物（1）、ホウ素化合物（2）、式（i）で示される化合物、ニッケル化合物、必要に応じて塩基、必要に応じて適当な溶媒を用い、任意の順番で加えることができるが、還元剤を使用する場合には、該還元剤が有機ハロゲン化物やホウ素化合物と反応する可能性があるときは、これを回避する順に仕込むことが好ましい。例えば予め有機ハロゲン化物、ホウ素化合物、塩基ならびに必要に応じて適当な溶媒を任意の順番に加えた系にニッケル化合物、式（i）で示される化合物および還元剤から調整された混合物を仕込む方法または、ニッケル化合物、式（i）で示される化合物および還元剤から調整された混合物に有機ハロゲン化物、ホウ素化合物、塩基ならびに必要に応じて適当な溶媒を任意の順番で仕込むのが好ましい。またこの場合、式（i）で示される化合物とニッケル化合物の代わりに、式（i）で示される化合物がニッケル化合物に配位した化合物を使用してもよい。

反応後、生成したカップリング化合物（3）は、例えば反応液に希塩酸または希硫酸等の鉱酸の水溶液などを加えて、酸性にした後、必要に応じて有機溶媒で抽出、水洗した後、溶媒を留去することにより、反応マスから取り出すことができる。また、得られたカップリング化合物は、必要に応じて蒸留、再結晶、各種クロマトグラフィー等の手段を施すことにより、更に精製することもできる。

#### 【0023】

カップリング化合物（3）の具体例としては、例えば、

1-イソプロピル-4-n-ノニルベンゼン、2-(2,5-ジフルオロフェニル)ブタン、1,6-ジフェニルヘキサン、1-(N,N-ジメチルアミノフェニル)ヘプタデカフルオロオクタン、1-シクロヘキシル-2-トリフルオロフェニルベンゼン、12-(4-シアノフェニル)-1-ドデカノール、2-(4-メチレンジオキシフェニル)エチルメチルエーテル、6-(9-アントラセニル)-1-ヘキセン、1-(3-アセチルフェニル)-2-メチルプロパン、1-(2-エトキシフェニル)ペンタン、1-(4-メチレンジオキシフェニル)ブタン、などが挙げられる。

#### 【0024】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、選択性よくカップリング反応をおこなうことができ、工業的にも有利である。

#### 【0025】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の表において目的物の収率は、反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析し、GC-MS法または、単離操作を行い、有機ハロゲン化物に対する値を示す。

#### 【0026】

#### 実施例 1

アルゴン雰囲気下中、p-メトキシフェニルボロン酸を0.4 mmol (61 mg)、1-ブロモオクタン0.3 mmol (57 mg)、リン酸カリウム0.45 mmol (95 mg) およびビス(N-メチルイミダゾール-2-イル)メタン0.015 mmol (2.6 mg) およびビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル0.015 mmol (4.1 mg) をN,N-ジメチルアセトアミド1 ml と混合した。その後、反応液を80℃に昇温した後に、同温度で2時間加熱攪拌を行なった。反応終了後、室温まで放冷し、1N塩酸水10 ml を加えて過剰のリン酸カリウムを溶解させた後、反応液は分液ロートに移し酢酸エチルで抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄した。目的物4-オクチルアニソールの収率

は 84% であった。結果を [表 1] に示す。

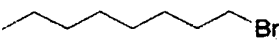
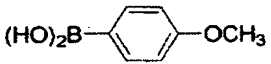
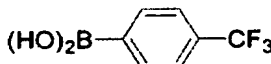
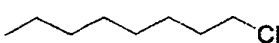
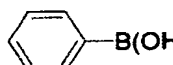
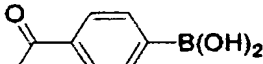
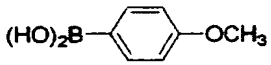
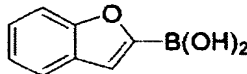
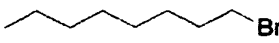
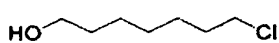
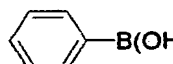
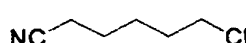
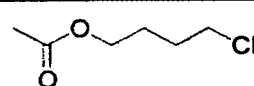
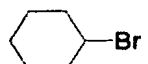
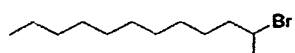
【0027】

実施例 2 ～ 13

実施例 1 において、p-メトキシフェニルボロン酸の代わりに [表 1] に示したホウ素化合物 0.4 mmol 用い、1-ブロモオクタンの代わりに [表 1] に示した有機ハロゲン化物 0.30 mmol 用い、加熱時間を [表-1] に示した時間行い、実施例 1 に準拠して実施した。結果を [表-1] に示す。

【表 1】

[表-1]

実施例No	有機ハロゲン化物	ホウ素化合物	反応時間	収率 (%)
1			2時間	87
2	↑		↑	89
3		↑	9時間	80
4	↑		↑	85
5	↑		↑	83
6	↑		↑	85
7	↑		↑	74
8		↑	2時間	80
9			9時間	73
10		↑	↑	80
11		↑	↑	79
12		↑	2時間	80
13		↑	↑	82

## 【0028】

## 実施例14～18

実施例1において、p-メトキシフェニルボロン酸の代わりフェニルボロン酸  
0.40mmol用い、N,N-ジメチルアセトアミドの代わりに[表-2]に

示した溶媒 1 ml を用い、実施例 1 に準拠して実施した。結果を [表-2] に示す。

【表 2】

[表-2]

実施例 No	溶媒	反応時間	収率(%)
14	テトラヒドロフラン	4 時間	59
15	エチレングリコール ジメチルエール	↑	61
16	N, N-ジメチルアセトアミド	2 時間	87
17	N, N-ジメチルホルムアミド	2 時間	79
18	エタノール	4 時間	48

## 【0029】


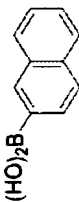

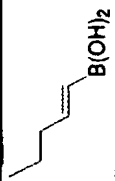

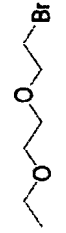
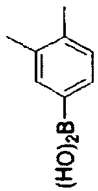
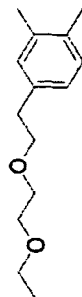
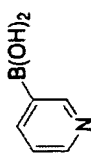
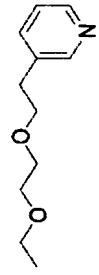
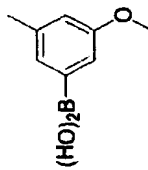
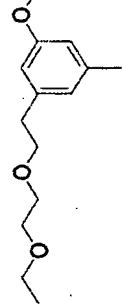
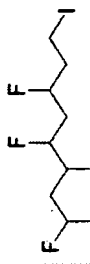
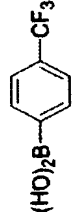
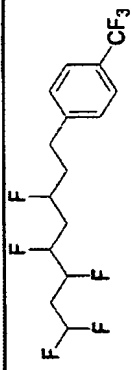
## 実施例 19～36

実施例 1 において、p-メトキシフェニルボロン酸の代わりに [表-3] に示したホウ素化合物 0.4 mmol 用い、1-ブロモオクタンの代わりに [表 3] に示した有機ハロゲン化物 0.30 mmol 用い、1-ブロモオクタンの代わりに [表-3] に示した有機ハロゲン化物 0.30 mmol 用い、N, N-ジメチルアセトアミドの代わりに [表-3] に示した溶媒を用い、実施例 1 に準拠して実施すると、[表-3] に示される目的物が得られる。

【0030】

【表3】

[表-3-1]

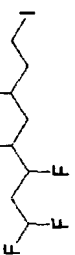
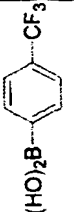
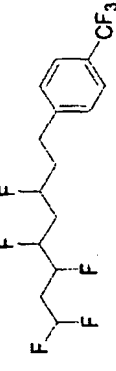
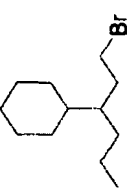
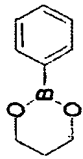
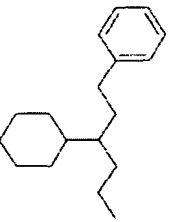

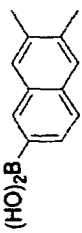
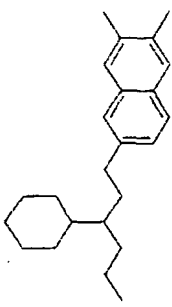
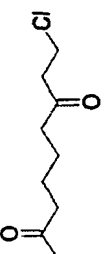
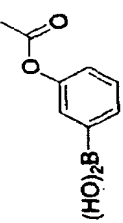
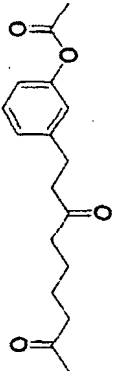
実施例No	有機ハロゲン化物	ホウ素化合物	溶媒	目的物
19			N-メチルピロリドン	
20	↑		テトラヒドロフラン	
21			N, N-ジメチルアセトアミド	
22	↑		↑	
23	↑		エチレングリコール ジメチルエーテル	
24			↑	

【0031】



【表 4】

[表-3-2]

25			N, N-ジメチルアセトアミド	
26	↑	↑	エタノール	↑
27			テトラヒドロフラン	
28	↑		N-メチルピロリドン	↑
29	↑		↑	
30			N, N-ジメチルホルムアミド	

【0032】

【表 5】

[表-3-3]

31			N, N-ジメチルアセトアミド	
32	↑		↑	
33			↑	
34		↑	N, N-ジメチルホルムアミド	
35	↑		↑	
36		↑	N, N-ジメチルアセトアミド	

【0033】

実施例 37

アルゴン雰囲気下中、ビス (N-メチルイミダゾール-2-イル) メタン 0.0

15 mmol (2.6 mg) を用い、塩化ニッケル六水和物 0.015 mmol (4.4 mg) を用い、エチレングリコールジメチルエーテル 0.3 ml と混合し、室温で 10 分間攪拌を行ない、触媒調整液を得た。

次に、得られた触媒調整液からエチレングリコールジメチルエーテルを除去して、得られた固形物の赤外吸収スペクトル測定したところ  $1663\text{ cm}^{-1}$  に特異的なピークが観測された。この触媒調整液あるいは固形物を用いて実施例 1 と同様の条件で反応を行うことにより所望の目的物が得られる。

#### 【0034】

##### 比較例 1

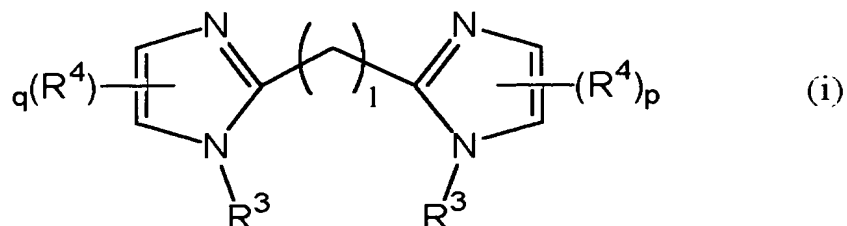
実施例 1 において、ビス (N-メチルイミダゾール-2-イル) メタンの代わりに、1,4-ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) プロパンを 0.015 mmol (6.5 mg) 用い、実施例 1 に準拠して実施した。目的物 4-オクチルアニソールの反応率は 0 % であり、未反応有機ハロゲン化物である 1-ブロモオクタンの残存率は 100 % であった。

【書類名】 要約書

【要約】

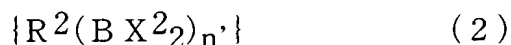
【課題】 カップリング化合物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ニッケル化合物および一般式 (i) :



(式中、 $R^3$  は、アルキル、 $R^4$  は水素、アルキル、 $l$  は 1 から 3 の整数、 $p$  及び  $q$  は 0 から 2 の整数。) で示される化合物からなる触媒の存在下、

式 (1) :

で示される有機ハロゲン化物の  $n'$  モルと式 (2)で示されるホウ素化合物の  $m$  モル

(上記式中、 $X^1$  は、臭素、ヨウ、 $R^1$  は、 $X^1$  から  $\gamma$  位以内の炭素原子は  $sp^3$  炭素原子である炭化水素基、 $n$  および  $n'$  は 1 または 2、 $R^2$  は、アリール、アルケニル、 $X^2$  は水酸基、アルコキシル、 $m$  は、1、2、 $m \leq n$  である。)

とを反応させる一般式 (3) :



(式中、 $Y$  は、 $R^2$  または  $X^1$  を表す。) で示されるカップリング化合物の製造方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-111282
受付番号	50300627309
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 4 月 21 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

## 【代理人】 申請人

【識別番号】 100093285

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学  
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】 久保山 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4-5-33 住友化学  
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】 中山 亨

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 住友  
化学知的財産センター株式会社

【氏名又は名称】 榎本 雅之

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 1 2 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友化学工業株式会社